

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 7月17日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-208428

[ST.10/C]:

[JP2002-208428]

出 願 人
Applicant(s):

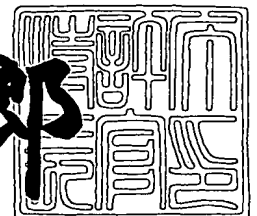
日東電工株式会社

Ryuusuke NAITOU, et al. Q76027
PROCESS OF PRODUCING POLYMER OPTICAL
WAVEGUIDE
Filing Date: July 11, 2003
Mark Boland 202-293-7060
(1)

2003年 4月22日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3029081

【書類名】 特許願

【整理番号】 MAC-10985

【提出日】 平成14年 7月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 6/13

【発明の名称】 ポリイミド光導波路の製造方法

【請求項の数】 2

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社
内

 【氏名】 内藤 龍介

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社
内

 【氏名】 宗 和範

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社
内

 【氏名】 望月 周

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社
内

 【氏名】 福岡 孝博

【特許出願人】

 【識別番号】 000003964

 【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079120

 【弁理士】

【氏名又は名称】 牧野 逸郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011914

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9103014

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリイミド光導波路の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

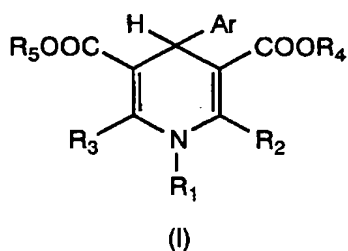
- (a) 基板上にアンダークラッド層を形成する工程、
- (b) 上記アンダークラッド層上に感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層を形成する工程、
- (c) 上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層のコアパターンに対応する領域にマスクを介して紫外線を照射して、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層に紫外線露光部と紫外線非露光部とを形成する工程、
- (d) 上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層の紫外線露光部と紫外線非露光部を共にイミド化して、上記コアパターンに対応する上記紫外線露光部のポリイミドからなるコア層と上記紫外線非露光部のポリイミドからなるクラッド層とを有するポリイミド層を形成する工程、
- (e) 上記ポリイミド層の上にオーバークラッド層を形成する工程を含むことを特徴とするポリイミド光導波路の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の光導波路の製造方法において、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物が

- (i) テトラカルボン酸二無水物とジアミンとから得られるポリアミド酸と、
- (ii) このポリアミド酸 1 0 0 重量部に対して、一般式 (I)

【化 1】



(式中、A r は 1, 4 - ジヒドロピリジン環への結合位置に対してオルソ位に二

トロ基を有する芳香族基を示し、 R_1 は水素原子又は炭素原子数 1～3 のアルキル基を示し、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数 1 又は 2 のアルキル基を示す。)

で表される 1, 4-ジヒドロピリジン誘導体 0.01 重量部以上、10 重量部未満とを含むものである方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光回路、光スイッチ、光合分波器等において好適に用いることができるポリイミド光導波路の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

光ファイバの開発による光通信システムの実用化に伴い、光導波路構造を用いた多種多様な光通信デバイスが開発が求められている。一般に、光導波路材料に要求される特性としては、光伝搬損失が小さいこと、耐熱性と耐湿性を有すること、屈折率と膜厚を制御できること等を挙げることができる。このような光導波路材料として、近年、合成樹脂の使用が検討されており、なかでも、ポリイミド樹脂が多く、合成樹脂のなかでも、最も高い耐熱性を有しているので、最近になって、特に、注目を集めている。

【0003】

従来、ポリイミド樹脂からなる光回路は、一般に、次のようなドライプロセスによって形成されている。即ち、先ず、ポリイミド樹脂前駆体であるポリアミド酸を N, N-ジメチルアセトアミドや N-メチル-2-ピロリドン等の極性溶媒中に溶解させて、ポリアミド酸ワニスとし、これをスピンコート法やキャストイング法によって基板上に塗布し、加熱して、溶剤を除去すると共に、ポリアミド酸を閉環、イミド化させて、ポリイミド樹脂膜を形成し、この後、酸素プラズマ等を用いた選択イオンエッチング (RIE、Reactive Ion Etching) 法によって上記ポリイミド樹脂膜に光回路としてのパターンを形成するのである。

【0004】

しかし、このような従来のドライプロセスによれば、光回路の形成に長時間を要するのみならず、加工領域に制限があるので、自ずから、製造コストが嵩む問題がある。更に、このようなドライプロセスによれば、形成されるパターンの壁面（側面）が平坦でないので、光回路に光を導波する際に散乱損失が大きくなる問題もある。

【0005】

これに対して、特開平2-201322号公報に記載されているように、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物のウェットプロセスによってパターンを形成する方法、即ち、所要のパターンに対応する感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層の領域に紫外線を照射した後、現像して、紫外線照射部に対応するパターンを得る方法も、既に、知られている。

【0006】

そこで、この方法を利用して、光導波路を製造するには、例えば、図1（A）に示すように、基板1上にアンダークラッド層2を形成した後、図1（B）に示すように、このアンダークラッド層2上に感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層3を形成し、次いで、図1（C）に示すように、所要のコアパターンが得られるように、ガラスマスク4を介して、上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層3に紫外線を照射する。この後、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層を現像液で処理して、紫外線露光部を残し、紫外線非露光部を除去して、図1（D）に示すように、アンダークラッド層2上に所要のパターンを有するコア層5を形成する。次いで、図1（E）に示すように、このようなコアパターン上にオーバークラッド層6を形成して、埋め込み型光導波路を得る。

【0007】

このように、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物の紫外線照射とその後の現像工程を含むウェットプロセスによれば、上述したドライプロセスにおけるような問題はないが、しかし、得られるパターンについて、新たな問題がある。即ち、現像を含むウェットプロセスによれば、エッチング槽の形状や実サンプルのパターンによって液回りが異なり、パターニング性に大きい影響が生じるので、高精度で再現よく目的のパターンを得ることが困難である。また、現像液中の不純物

が目的とするパターンに付着して、部分的にエッチング不良を生じる場合もある。

【0008】

更に、上記ウェットプロセスによれば、紫外線非露光部を除去し、紫外線露光部に対応して、コア層を形成するので、このようなコアパターン上にオーバークラッド層を形成する際には、コア層に基づく段差を均して、オーバークラッド層の表面を平坦にしなければならないという新たな問題が生じる。特に、コア層上にポリイミドからなるオーバークラッド層を形成する場合、ポリイミドは、通常、その前駆体であるポリアミド酸の溶液をパターン上に塗布し、加熱、硬化（イミド化）させて形成されるので、この際の溶媒の揮発による体積収縮が大きく、かくして、コア層によって形成される $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度の段差を均して、オーバークラッド層の表面を平坦にすることは困難である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、従来のウェットプロセスによるポリイミド光導波路の形成における上述した問題を解決するために鋭意研究した結果、ポリアミド酸に感光剤を配合して、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物とし、これに光照射すれば、露光部と非露光部との間に屈折率に有効な差異を有せしめることができ、かくして、現像をはじめとするウェットエッチングプロセスを用いなくても、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を用いて、光導波路構造を形成できることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0010】

従って、本発明は、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を用いるポリイミド光導波路の製造において、従来の紫外線照射後の現像工程を省略すると共に、コア層上にオーバークラッド層を平坦に形成し得るポリイミド光導波路の製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、

- (a) 基板上にアンダークラッド層を形成する工程、
- (b) 上記アンダークラッド層上に感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層を形成する工程、
- (c) 上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層のコアパターンに対応する領域にマスクを介して紫外線を照射して、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層に紫外線露光部と紫外線非露光部とを形成する工程、
- (d) 上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層の紫外線露光部と紫外線非露光部を共にイミド化して、上記コアパターンに対応する上記紫外線露光部のポリイミドからなるコア層と上記紫外線非露光部のポリイミドからなるクラッド層とを有するポリイミド層を形成する工程、
- (e) 上記ポリイミド層の上にオーバークラッド層を形成する工程を含むことを特徴とするポリイミド光導波路の製造方法が提供される。

【 0 0 1 2 】

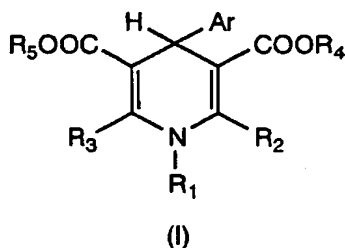
【発明の実施の形態】

本発明において用いる感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物は、

- (i) テトラカルボン酸二無水物とジアミンとから得られるポリアミド酸と、
- (ii) このポリアミド酸 1 0 0 重量部に対して、一般式 (I)

【 0 0 1 3 】

【化 2】



【 0 0 1 4 】

(式中、Ar は 1, 4 - ジヒドロピリジン環への結合位置に対してオルソ位にニトロ基を有する芳香族基を示し、R₁ は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、R₂、R₃、R₄ 及び R₅ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数

1 又は 2 のアルキル基を示す。)

で表される 1, 4-ジヒドロピリジン誘導体からなる感光剤 0.01 重量部以上、10 重量部未満とからなるものである。

【0015】

本発明において、上記テトラカルボン酸二無水物としては、特に、限定されるものではないが、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン酸二無水物等を挙げることができる。

【0016】

しかし、本発明によれば、上記テトラカルボン酸二無水物としては、特に、分子内にフッ素原子を含有するもの(以下、フッ素置換テトラカルボン酸二無水物という。)が好ましい。このようなフッ素置換テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物、(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物、ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物、ジ(ヘプタフルオロプロピル)ピロメリット酸二無水物等を挙げることができる。

【0017】

他方、上記ジアミンとしては、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン

ン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル等を挙げることができる。

【0018】

しかし、テトラカルボン酸二無水物におけると同様に、本発明によれば、上記ジアミンとしては、特に、分子内にフッ素原子を含有するもの（以下、フッ素置換ジアミンという。）が好ましい。このようなフッ素置換ジアミンとしては、例えば、2, 2'-ビス（トリフルオロメトキシ）-4, 4'-ジアミノビフェニル（TFMOB）、3, 3'-ジアミノ-5, 5'-ビス（トリフルオロメチル）ビフェニル、2, 2'-ビス（4-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン（BAAF）、2, 2'-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン（HFBAPP）、2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノビフェニル（TFMB）、2, 2'-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン（BIS-AP-AF）、2, 2'-ビス（3-アミノ-4-メチルフェニル）ヘキサフルオロプロパン（BIS-AT-AF）、2, 2'-ジフルオロベンジジン（FBZ）、4, 4'-ビス（アミノオクタフルオロ）ビフェニル、3, 5-ジアミノベンゾトリフルオライド、1, 3-ジアミノ-2, 4, 5, 6-テトラフルオロベンゼン等を挙げることができる。

【0019】

本発明によれば、上記ポリアミド酸は、上述したようなテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを常法に従って反応させることによって得ることができる。即ち、例えば、窒素雰囲気下、ジアミンを適宜の有機溶媒に溶解させた溶液にこのジアミンと等モル量のテトラカルボン酸二無水物を加え、室温にて、5～20時間程度、攪拌すれば、ポリアミド酸を粘性のある溶液として得ることができる。

【0020】

上記溶媒としては、従来より、ポリアミド酸の製造に用いられるものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、N, N-ジメチルアセトアミド（DMAc）やN-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の極性溶媒が好ましく用いられ、特に、熱分解せず、透明性にすぐれるという点から、DMAcが好ましく

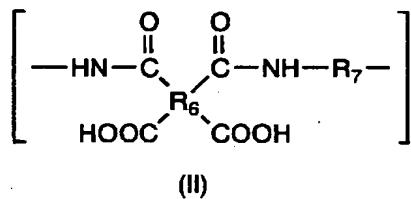
用いられる。

【0021】

本発明によれば、このようにして得られるポリアミド酸のなかでも、次の一般式 (II)

【0022】

【化 3】

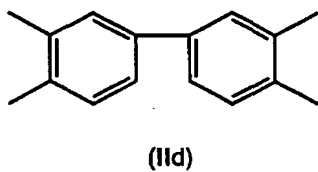
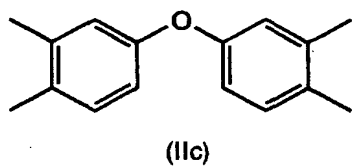
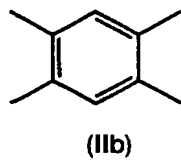
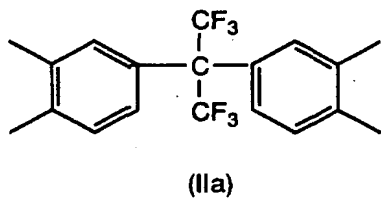


【0023】

(式中、R₆ は次式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 及び (IId)

【0024】

【化 4】

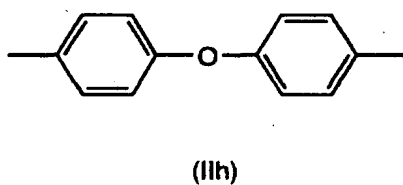
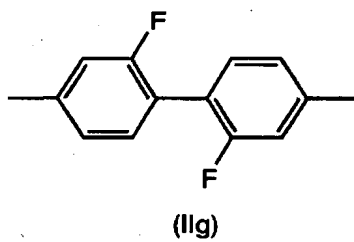
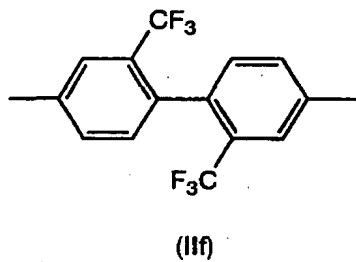
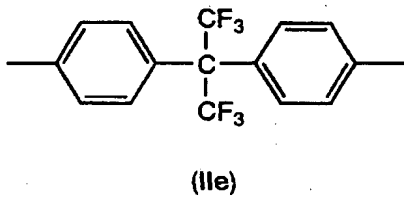


【0025】

で表される4価基から選ばれる少なくとも1つの4価基を示し、 R_7 は次式 (IIe)、(IIIf)、(IIIg) 及び (IIH)

【0026】

【化5】



【0027】

で表される2価基から選ばれる少なくとも1つの2価基を示す。)

で表される繰返し単位を有するポリアミド酸を用いて得られるポリイミド樹脂が低い屈折率を有し、また、光導波路におけるコア層とする場合に、クラッドとの屈折率差を容易に調整することができるので好ましく用いられる。

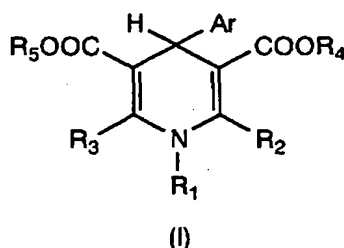
【0028】

本発明において用いる感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物は、このようなポリ

アミド酸100重量部に対して、一般式（I）

【0029】

【化6】



【0030】

（式中、Arは1，4－ジヒドロピリジン環への結合位置に対してオルソ位にニトロ基を有する芳香族基を示し、R₁は水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を示し、R₂、R₃、R₄及びR₅はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1又は2のアルキル基を示す。）

で表される1，4－ジヒドロピリジン誘導体を感光剤として0.01重量部以上、10重量部未満を配合してなるものである。

【0031】

上記感光剤の具体例として、例えば、1－エチル－3，5－ジメトキシカルボニル－4－（2－ニトロフェニル）－1，4－ジヒドロピリジン、1－メチル－3，5－ジメトキシカルボニル－4－（2－ニトロフェニル）－1，4－ジヒドロピリジン、1－プロピル－3，5－ジメトキシカルボニル－4－（2－ニトロフェニル）－1，4－ジヒドロピリジン、1－プロピル－3，5－ジエトキシカルボニル－4－（2－ニトロフェニル）－1，4－ジヒドロピリジン等を挙げることができる。

【0032】

しかし、本発明によれば、上述した種々の感光剤のなかでも、特に、コストとC－H結合による光吸収が少ないという点から、1－エチル－3，5－ジメトキシカルボニル－4－（2－ニトロフェニル）－1，4－ジヒドロピリジン（以下、EDHPという。）が好ましく用いられる。

【0033】

このような1, 4-ジヒドロピリジン誘導体は、例えば、置換ベンズアルデヒドとその2倍モル量のアルキルプロピオレート（プロパルギル酸アルキルエステル）と相当する第1級アミンとを氷酢酸中で還流下に反応させることによって得ることができる（Khim. Geterotsikl. Soed., pp. 1067-1071, 1982）。

【0034】

このような感光剤は、前記ポリアミド酸100重量部に対して、0.01重量部以上、1.0重量部未満の範囲で用いられ、好ましくは、0.1～5重量部の範囲で用いられる。本発明によれば、前記ポリアミド酸100重量部に対して、感光剤を10重量部以上用いて、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物とすれば、これより得られるポリイミド樹脂が近赤外領域において光吸収するようになる。しかし、感光剤の配合割合が前記ポリアミド酸100重量部に対して、0.01重量部未満では、得られる感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物に紫外線照射しても、露光部と非露光部との間に光導波路構造を可能とするような屈折率差を与えることができない。

【0035】

本発明によれば、前述したように、ポリアミド酸の構造中にフッ素原子を導入することによって、ポリアミド酸の透明性が向上し、その結果として、ポリアミド酸に対する感光剤の割合を低減し、更に、露光量をも低減しても、光に対して十分な感度を有し、露光後、露光部と非露光部との間に有効な屈折率差を与えることができる。

【0036】

即ち、ポリアミド酸の構造中にフッ素原子を導入することによって、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を露光させるための露光量を、従来から知られている感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物に比べて低減することができる。従来の感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物においては、適正な露光量が300～1000 mJ/cm²であるのに対して、ポリアミド酸の構造中にフッ素原子を導入した感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物によれば、5～20 mJ/cm²の範囲の露光量によって、十分な解像が可能である。

【0037】

本発明によれば、適宜の基板上にアンダークラッド層を形成した後、好ましくは、上述したように、その構造中にフッ素原子を導入したポリアミド酸に前記感光剤を配合してなる感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を上記アンダークラッド層上に塗布し、乾燥させて、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層を形成し、次いで、この感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層の所要のコアパターンに対応する領域にマスクを介して紫外線を照射して、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層に上記コアパターンに対応する紫外線露光部と紫外線非露光部とを形成し、この後、この感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層の上記紫外線露光部と紫外線非露光部を共にイミド化して、上記紫外線露光部のポリイミドからなるコア層と紫外線非露光部のポリイミドからなるクラッド層とを含むポリイミド層を形成し、更に、このポリイミド層の上にオーバークラッド層を形成し、かくして、ポリイミド光導波路を得る。

【0038】

このように、アンダークラッド層を形成し、このアンダークラッド層の上にコア層とクラッド層とを有するポリイミド層を形成し、更に、このポリイミド層上にオーバークラッド層を形成して、埋め込み型の光導波路構造とする場合、コア層の周囲のクラッド層の屈折率は、コア層の屈折率よりも低くする必要がある。対照性の点からは、周囲のクラッドの屈折率はすべて同じであることが好ましい。従って、例えば、オーバークラッド層とアンダークラッド層とを同じポリイミドから形成することができる。

【0039】

本発明による光導波路としては、例えば、直線光導波路、曲がり光導波路、交差光導波路、Y分岐光導波路、スラブ光導波路、マッハツェンダー型光導波路、AWG型光導波路、グレーティング、光導波路レンズ等を挙げることができる。そして、これら光導波路を用いた光素子としては、波長フィルタ、光スイッチ、光分岐器、光合波器、光合分波器、光アンプ、波長変換器、波長分割器、光スプリッタ、方向性結合器、更には、レーザダイオードやフォトダイオードをハイブリッド集積した光伝送モジュール等を挙げることができる。

【0040】

以下に、本発明によるポリイミド光導波路の製造方法について、詳細に説明する。

【0041】

本発明の方法によれば、第1の工程(a)として、適宜の基板上にアンダークラッド層を形成する。このアンダークラッド層は、例えば、常法に従って、ポリイミドから形成すればよく、この場合、特に、用いるポリイミドやその方法において、特に、限定されるものではない。しかし、前述したような感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を基板上に塗布し、乾燥させた後、露光せずに、そのまま加熱し、硬化(イミド化)させて、アンダークラッド層を形成してもよい。上記加熱(イミド化)温度は、通常、300～400℃の範囲であり、真空下又は窒素雰囲気下に脱溶剤しつつ、ポリアミド酸を硬化させる。

【0042】

上記基板としては、従来より知られているものが適宜に用いられる。例えば、基板としては、シリコン基板、石英基板、金属箔、ガラス板、高分子フィルム等が用いられるが、しかし、これらに限定されるものではない。

【0043】

次いで、第2の工程(b)として、上記アンダークラッド層の上に前述した感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を塗布し、乾燥させて、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層を形成する。感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を基材の表面に塗布する方法は、特に限定されるものではなく、例えば、スピンコート法やキャストイング法等の一般的な成膜方法を用いることができる。

【0044】

次いで、第3の工程(c)として、上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層の所要のコアパターンに対応する領域にマスクを介して紫外線を照射する。紫外線の照射手段としては、一般に、感光性樹脂の紫外線照射に用いられている通常の高圧水銀灯を用いることができる。

【0045】

本発明によれば、前述したアミド酸への感光剤の配合量を0.01重量部以上

、10重量部未満の範囲内で調整することによって、得られる感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物の露光部と非露光部のイミド化（硬化）後の屈折率差を調節することができる。即ち、一般に、ポリアミド酸への感光剤の配合量を多くするほど、露光部のイミド化（硬化）後の屈折率は大きくなる。更に、露光部の残存感光剤（分解物）の揮発しやすさと、非露光部の残存感光剤（分解物）の揮発のしやすさは異なるので、硬化（イミド化）工程での熱プロファイルを変化させることによって、両者での残存量に差異をもたせることができ、結果として、屈折率に有効な差異を有せしめることができる。

【0046】

そこで、本発明の方法によれば、第4の工程（d）として、上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層の紫外線露光部と紫外線非露光部を共に加熱、硬化（イミド化）させて、上記コアパターンに対応する紫外線露光部のポリイミドからなるコア層と紫外線非露光部のポリイミドからなるクラッド層とを有するポリイミド層を形成する。本発明に従って、このようにして、コア層とクラッド層を形成すれば、コア層はクラッド層よりも高い屈折率を有する。

【0047】

本発明によれば、このように、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物のコアパターンに対応する領域に紫外線を照射し、紫外線非露光部と共に加熱、硬化（イミド化）する。即ち、紫外線非露光部を除去しないで、そのまま、紫外線露光部と共に加熱、硬化（イミド化）させて、クラッド層を形成させるので、従来のウェットプロセスにおけるように、コア層によって段差が形成されず、コア層とクラッド層を有するポリイミド層は平坦な表面を有する。

【0048】

上記加熱（イミド化）温度も、前述したように、通常、300～400℃の範囲であり、真空下又は窒素雰囲気下で脱溶剤しつつ、ポリアミド酸を硬化させ、このようにして、また、上記ポリイミド樹脂の膜厚は、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物の固形分濃度、粘度、成膜条件等によって制御することができる。

【0049】

次いで、第5の工程（e）として、上記コア層とクラッド層を有するポリイミ

ド層上にオーバークラッド層を形成する。このオーバークラッド層も、アンダークラッド層と同じく、例えば、常法に従って、ポリイミドから形成すればよく、この場合、特に、用いるポリイミドやその方法において、特に、限定されるものではない。しかし、アンダークラッド層の場合と同様に、前述した感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を基板上に塗布し、乾燥させた後、露光せずに、そのまま加熱し、硬化（イミド化）させて、オーバークラッド層を形成してもよい。

【0050】

上述したように、光導波路においては、コア層はクラッド層よりも屈折率が高いことが必要である。通常、両者の比屈折率差 Δ は、シングルモードの場合、0.2～1.0%程度あればよい。ここに、比屈折率差 Δ は、 n （コア）をコアの屈折率とし、 n （クラッド）をクラッドの屈折率とすると、

$$\Delta = \left(\left(n(\text{コア}) - n(\text{クラッド}) \right) / n(\text{コア}) \right) \times 100 (\%)$$

で表される。例えば、シングルモード導波路を作製する場合には、両者の屈折率に0.2～1.0%程度の屈折率の差をもたせるようにすればよい。

【0051】

本発明の光導波路の製造方法においては、紫外線照射後の感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層中に残存する感光剤の分解物の残存成分とその量がこの層の加熱、硬化（イミド化）後のポリイミドの屈折率に影響を及ぼす。即ち、非露光部の感光剤は、例えば、200℃程度の温度で揮発するのに対して、露光部中の感光剤は、例えば、300℃程度の温度でも、一部分が揮発するにすぎない。従って、本発明によれば、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層に紫外線を照射した後、加熱、硬化（イミド化）させる際に、その加熱温度や昇温速度を調節することによって、得られたポリイミド膜中の感光剤の分解物の残存量を調節することができ、かくして、露光部と非露光部との間に目標とする屈折率差を得ることができる。

【0052】

また、本発明による感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層の紫外線非露光部は、これを加熱、硬化（イミド化）すれば、その際に、感光剤は、熱分解すると共に、上記層からの溶媒の除去によって分解物が樹脂中に固定されて、感光剤とし

での反応性は消失する。かくして、後工程において、紫外線非露光部に対応して形成されたクラッド層に如何に紫外線を照射しようとも、このクラッド層は紫外線に対して不活性であり、この点は、通常のレジストと異なる。

【0053】

本発明において、コアの周囲、即ち、クラッドを均一にするためには、下地となるアンダークラッド層とコア層を有するポリイミド層上に形成するオーバークラッド層にコア層と同じ材料を用いることが実用上、有利である。即ち、コア層、クラッド層、すべて同じ感光性ポリイミド材料を用い、前述したように、コアパターンを形成させる領域にのみ、紫外線を照射した後、加熱、硬化（イミド化）させればよい。しかし、本発明によれば、オーバークラッド層は、必要に応じて、ポリイミド以外の樹脂、例えば、エポキシ樹脂やポリカーボネート樹脂を用いることもできる。

【0054】

次に、光導波路の一例として埋め込み型光導波路をとって、本発明によるポリイミド光導波路の製造方法を図面に基づいて説明する。

【0055】

図2（A）に示すように、基板1上に前述したようにして、例えば、ポリイミドからなるアンダークラッド層2を形成する。次いで、図2（B）に示すように、上記アンダークラッド層2上に感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を塗布し、乾燥させて、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層3を形成する。

【0056】

この後、図2（C）に示すように、所要のパターンが得られるように、ガラスマスク4を介して、上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層3に紫外線を照射する。このようにして、上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層に紫外線を照射した後、露光部と非露光部を共に加熱して、上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層をイミド化させる。これによって、露光部はその光反応を完結して、ポリイミドを形成し、他方、非露光部も、後工程において紫外線に対して不活性であるポリイミドを形成する。

【0057】

このようにして、図2(D)に示すように、露光部に対応してコア層5aが形成されると共に、非露光部に対応して、クラッド5bが形成されて、このようなコア層5aとクラッド5bを有するポリイミド層7をアンダークラッド層上に得る。最後に、図2(E)に示すように、上記ポリイミド層7上に前述したようにして、オーバークラッド層6を形成すれば、埋め込み型光導波路を得ることができる。

【0058】

埋め込み型フレキシブル光導波路も、上記埋め込み型光導波路と同様に製造することができる。即ち、先ず、最終工程でのエッチングが可能であり、且つ、後述するアンダークラッド層との剥離が可能な材質からなる基板上に、前述した埋め込み型光導波路の場合と同様にして、アンダークラッド層を形成する。上記基板としては、上記要求特性を満たせば、特に、限定されるものではないが、例えば、金属、無機材料、有機フィルム等が用いられる。

【0059】

次に、このアンダークラッド層上に、このアンダークラッド層よりも屈折率の高いポリイミド樹脂を与える感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層を形成する。次いで、前述した埋め込み型光導波路の製造方法と同様にして、所望のパターンが得られるように、所要のコアパターンに対応する感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層の領域にガラスマスクを介して紫外線を照射した後、加熱して、紫外線露光部と非露光部を共にイミドさせ、かくして、紫外線露光部に対応するポリイミドからなるコア層と紫外線非露光部のポリイミドからなるクラッド層を有するポリイミド層を形成させる。

【0060】

次に、上記ポリイミド層上に上記コア層よりも屈折率の低い材料からなるオーバークラッド層を前述した埋め込み型光導波路の製造方法と同様にして形成する。この後、前記基板をエッチング除去することによって、フレキシブル光導波路を得ることができる。

【0061】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、アンダークラッド層上に感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層を形成し、所要のコアパターンに対応する感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物の領域に紫外線照射した後、紫外線露光部と紫外線非露光部を同時に加熱、硬化（イミド化）させて、コア層とクラッドとを含むポリイミド層を形成する。従って、このような方法によれば、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層に紫外線照射した後、現像を行うことなく、コア層を得ることができ、工程が簡単化されるのみならず、現像に伴う種々の不都合が回避される。即ち、従来、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を露光させた後、現像する際に生じていた現像ばらつき等のプロセス上の問題から解放されるので、パターン形成の歩留まりを飛躍的に向上させることができる。

【0062】

更に、本発明によれば、コア層とクラッド層とを含むポリイミド層を同時に形成するので、従来のウェットプロセスによるようなコア層によって段差が形成されることがなく、ポリイミド層は平坦な表面を有する。従って、このポリイミド層上にオーバークラッド層を形成する際に、コア層によって形成される段差を均してオーバークラッド層を形成する必要がなく、かくして、段差中に気泡を嚙込むような不都合なしに、容易に表面の平坦なオーバークラッド層を形成することができる。

【0063】

【実施例】

以下に比較例と共に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0064】

実施例1

窒素雰囲気下、500 mL容量セパラブルフラスコ内で2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノビフェニル（TFMB）16.0 g（0.05モル）をN, N-ジメチルアセトアミド（DMAc）152.8 gに溶解させた。攪拌しながら、この溶液に2, 2'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物（6FDA）22.2 g（0.05モル）

を加えた後、室温で24時間攪拌して、ポリアミド酸溶液を調製した。

【0065】

次に、このポリアミド酸溶液に前記感光剤（EDHP）0.38g（ポリアミド酸溶液中のポリアミド酸（固形分）100重量部に対して1.0重量部）を加えて、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を溶液として得た。

【0066】

厚み1.0mmの合成石英ガラス基板上に上記感光性ポリイミド酸溶液をスピンコート法にて塗布し、90℃で約15分間、乾燥させた後、真空雰囲気下、380℃で2時間、加熱して、ポリアミド酸をイミド化した。このようにして得られたポリイミドの膜厚は10 μ mであった。このポリイミド膜をアンダークラッド層とした。

【0067】

次に、このアンダークラッド層上に上記感光性ポリアミド酸溶液をスピンコート法にて塗布し、90℃で約15分間、乾燥させて、上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層を形成した。この層の上に8 μ mのライン幅を有する長さ70mmのパターンが50 μ mピッチで描かれたガラスマスクを載置して、上方から10mJ/cm²の紫外線を照射して、所定のパターンからなる光導波路のコア層のパターンを得た。この後、真空雰囲気下、360℃で2時間加熱し、上記ポリアミド酸のイミド化を完結させて、コアパターンとクラッドを得た。コアパターンとクラッドの厚みはいずれも、7 μ mであった。

【0068】

次いで、上記クラッドの上に更に上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物をスピンコート法にて塗布した後、真空雰囲気下、380℃で2時間加熱して、厚み20 μ mのオーバークラッド層を形成し、かくして、埋め込み型の光導波路を得た。波長1.55 μ mにてカットバック法を用いて、この光導波路の損失評価を行ったところ、伝播損失は1.2dB/cmであった。

【0069】

実施例2

窒素雰囲気下、500mL容量セパラブルフラスコ内で2, 2'-ジフルオロ

ベンジジン (FBZ) 11.0 g (0.05 モル) を N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 132.8 g に溶解させた。攪拌しながら、この溶液に 2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA) 22.2 g (0.05 モル) を加えた後、室温で 24 時間攪拌して、ポリアミド酸溶液を調製した。

【0070】

次に、このポリアミド酸溶液に前記感光剤 (EDHP) 0.66 g (ポリアミド酸溶液中のポリアミド酸 (固形分) 100 重量部に対して 2.0 重量部) を加えて、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を溶液として得た。

【0071】

厚み 0.1 mm の銅箔からなる基板上に上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物をスピンコート法にて塗布し、90℃で約 15 分間、乾燥させた後、真空雰囲気下、380℃で 2 時間、加熱し、ポリアミド酸をイミド化した。このようにして得られたポリイミドの膜厚は 10 μ m であった。このポリイミド膜をアンダークラッド層とした。

【0072】

次に、このアンダークラッド層上に前記感光性ポリアミド酸溶液をスピンコート法にて塗布し、90℃で約 15 分間、乾燥させた後、前記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層を形成した。この層の上に 8 μ m のライン幅を有する長さ 70 mm のパターンが 50 μ m ピッチで描かれたガラスマスクを載置して、上方から 10 mJ/cm² の紫外線を照射して、所定のパターンからなる光導波路のコア層のパターンを得た。この後、真空雰囲気下、360℃で 2 時間加熱し、上記ポリアミド酸のイミド化を完結させて、コアパターンとクラッドを得た。コアパターンとクラッドの厚みはいずれも、7 μ m であった。

【0073】

次いで、上記クラッドの上に更に前記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物をスピンコート法にて塗布した後、真空雰囲気下、380℃で 2 時間加熱して、厚み 10 μ m のオーバークラッド層を形成した。この後、塩化第二鉄/塩酸溶液を用いる既に知られているエッチング法によって、上記銅箔を除去して、全厚み 27

μ mの埋め込み型のフレキシブル光導波路を得た。実施例 1 と同様にして、この光導波路の損失評価を行ったところ、伝播損失は 1. 5 d B / c mであった。

【 0 0 7 4 】

実施例 3

実施例 1 において、アンダークラッド層とオーバークラッド層を実施例 1 で調製したポリアミド酸溶液を用いて形成した以外は、実施例 1 と同様にして、埋め込み型の光導波路を得た。実施例 1 と同様にして、この光導波路の損失評価を行ったところ、伝播損失は 1. 0 d B / c mであった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(A) から (E) は、従来の現像工程を含む感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を用いる埋め込み型光導波路の製造工程を示す図である。

【図 2】

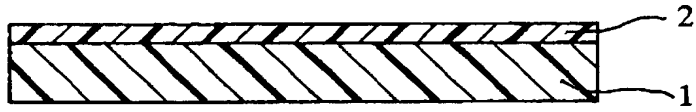
(A) から (E) は、本発明に従って、現像工程を含まない感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を用いる埋め込み型光導波路の製造工程を示す図である。

【符号の説明】

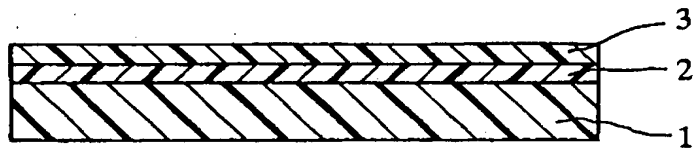
- 1 … 基板
- 2 … アンダークラッド層
- 3 … 感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層
- 4 … ガラスマスク
- 5、5 a … コア層
- 5 b … クラッド
- 6 … オーバークラッド層
- 7 … ポリイミド層

【書類名】 図面

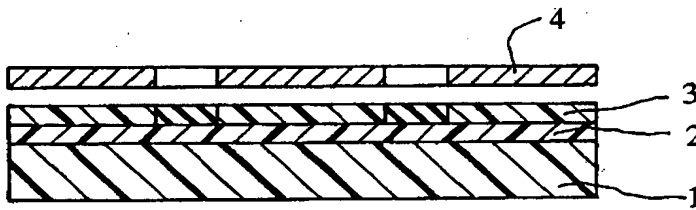
【図 1】



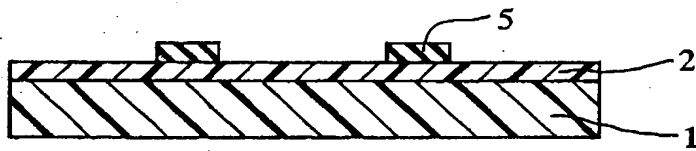
(A)



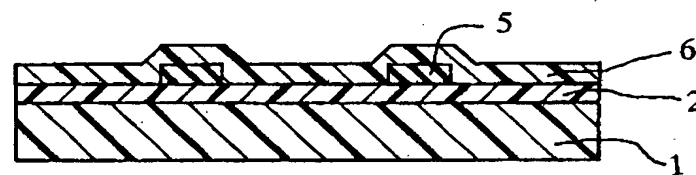
(B)



(C)

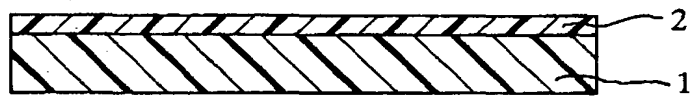


(D)

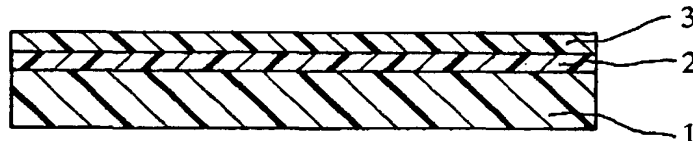


(E)

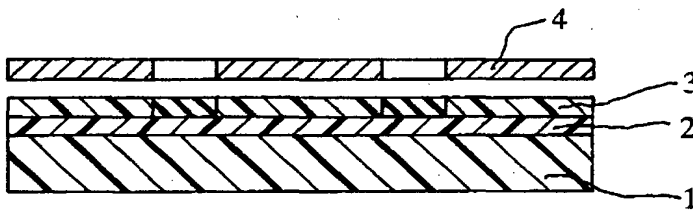
【図 2】



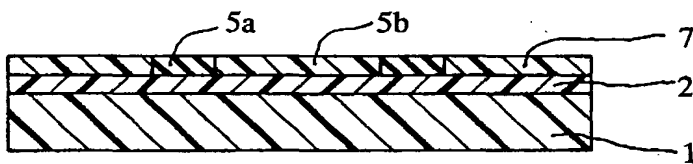
(A)



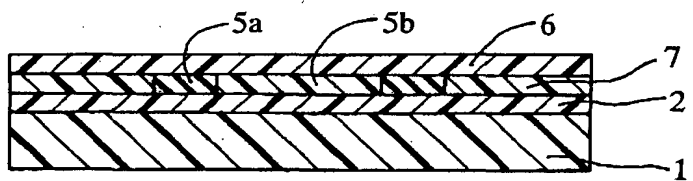
(B)



(C)



(D)



(E)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感光剤を含む感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を用いるポリイミド光導波路の製造において、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物のコアパターンに対応する領域への紫外線照射後、現像工程なしで、コア層を含む表面の平坦なポリイミド層を形成するポリイミド光導波路の製造方法を提供する。

【解決手段】

本発明によれば、

- (a) 基板上にアンダークラッド層を形成する工程、
- (b) 上記アンダークラッド層上に感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層を形成する工程、
- (c) 上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層のコアパターンに対応する領域にマスクを介して紫外線を照射して、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層に紫外線露光部と紫外線非露光部とを形成する工程、
- (d) 上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層の紫外線露光部と紫外線非露光部を共にイミド化して、上記コアパターンに対応する上記紫外線露光部のポリイミドからなるコア層と上記紫外線非露光部のポリイミドからなるクラッド層とを有するポリイミド層を形成する工程、
- (e) 上記ポリイミド層の上にオーバークラッド層を形成する工程を含むことを特徴とするポリイミド光導波路の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003964]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
氏 名	日東電工株式会社